

XP-002106571

BEST AVAILABLE COPY

- 1/1 - (C) WPI / DERWENT
- AN - 97-060830 ç06!
- AP - JP950123425 950523
- PR - JP950123425 950523
- TI - Composite laminated sheet for printed wiring or electric insulating board - comprises glass fibre nonwoven fabric base sheet core layer and glass fibre cloth surface layer impregnated with thermosetting resin, for high punchability
- IW - COMPOSITE LAMINATE SHEET PRINT WIRE ELECTRIC INSULATE BOARD COMPRISE GLASS FIBRE NONWOVEN FABRIC BASE SHEET CORE LAYER GLASS FIBRE CLOTH SURFACE LAYER IMPREGNATE THERMOSETTING RESIN HIGH PUNCH
- PA - (HITB) HITACHI CHEM CO LTD
- PN - JP8309928 A 961126 DW9706 B32B17/04 005pp
- ORD - 1996-11-26
- IC - B29C70/06 ; B29L31:34 ; B32B5/28 ; B32B17/04 ; B32B27/04 ; B32B27/20
- FS - CPI;GMPI;EPI
- DC - A85 L03 P73 V04 X12
- AB - J08309928 The sheet has a glass fibre nonwoven fabric as base sheet for core layer and a glass fibre cloth as base sheet for surface layer and both are impregnated with a thermosetting resin, followed by curing of the resin. The thermosetting resin for the core layer is a resin compsn. obtd. by adding 60-150 pts. wt. of inorganic filler contg. at least 20 pts. wt. each of particles having a dia. of 0.4-4 mu and particles having a dia. of 7-13 mu, to 100 pts. wt. by solid of an organic resin. The inorganic filler is a mixt. of the same type of inorganic fillers having different average particle diameters.
 - ADVANTAGE - The composite laminated sheet has high punchability and is useful for printed wiring or electric insulating-board, etc.
 - (Dwg.0/2)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-309928

(43) 公開日 平成8年(1996)11月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 17/04			B 3 2 B 17/04	A
B 2 9 C 70/06			5/28	A
B 3 2 B 5/28			27/04	Z
27/04			27/20	Z
27/20		7310-4F	B 2 9 C 67/14	G
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-123425

(22) 出願日 平成7年(1995)5月23日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 大堀 健一

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館工場内

(72) 発明者 堀 明德

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館工場内

(72) 発明者 清水 明

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館工場内

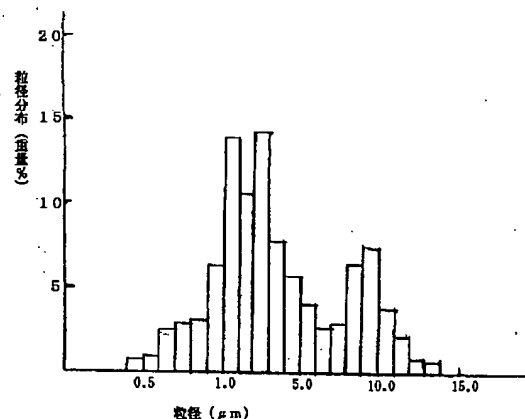
(74) 代理人 弁理士 廣瀬 章

(54) 【発明の名称】 コンポジット積層板

(57) 【要約】

【目的】 打抜加工性の良好なコンポジット基板を提供する。

【構成】 ガラス不織布を芯材層の基材とし、ガラス布を表面層の基材としこれらの基材に熱硬化性樹脂樹脂を含浸硬化してなるコンポジット積層板において、芯材層の熱硬化性樹脂樹脂が、有機樹脂固形分100重量部に対して粒径0.4~4 μ mの成分を少なくとも20重量部及び粒径7~13 μ mの成分を少なくとも20重量部含む無機充填剤60~150重量部を配合する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス不織布を芯材層の基材とし、ガラス布を表面層の基材としこれらの基材に熱硬化性樹脂樹脂を含浸硬化してなるコンポジット積層板において、芯材層の熱硬化性樹脂樹脂が、有機樹脂固形分100重量部に対して粒径0.4～4 μ mの成分を少なくとも20重量部及び粒径7～13 μ mの成分を少なくとも20重量部含む無機充填剤60～150重量部を配合してなる熱硬化性樹脂であるコンポジット積層板。

【請求項2】 無機充填剤が、平均粒径が異なる同種の無機充填剤をあらかじめ混合して得られる無機充填剤である請求項1記載のコンポジット積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プリント配線板、電気絶縁板等に用いられるコンポジット積層板に関する。

【0002】

【従来の技術】コンポジット積層板は、2種の繊維基材と熱硬化性樹脂とによって構成された積層板、すなわち繊維基材として、表面層に織布、中間層に不織布を用いた積層板である。基材の構成繊維としては、天然繊維、例えば、セルロース、綿リントー等、有機合成繊維、例えば、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエステル、アクリル等、無機繊維、ガラス、アスベスト等が使用される。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂その他の有機樹脂材料が、単独で、又は、変性されて用いられている。これらの材料のうち、繊維基材としてガラス布及びガラス不織布を、樹脂材料としてエポキシ樹脂を用いたものが最も多い。

【0003】コンポジット積層板においても、他の積層板同様、IC等の部品を取付けるための部品穴や、表裏に形成された回路間を電氣的に接続するためのスルーホールをパンチングによって形成できなければならない。そのために、中間層の樹脂材料に無機充填剤を配合している。無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム（クレー）、ケイ酸マグネシウム（タルク）、ケイ酸カルシウム（ワラストナイト）、酸化亜鉛、マイカ、ガラス粉、アルミナ、カルシウムアルミネート、二酸化チタン、コーゼライト、ムライト、ジルコン等が使用されている。これらは単独でも複数併用してもよいとされている。無機充填剤の配合量は、樹脂分100重量部にたいして、60～150重量部である。60重量部未満では、積層板の耐熱性と強度が不足し、150重量部を超えると、パンチング加工の際に、パンチング穴周辺の微細なクラックや剥離に起因する白化（以下「目白」という）の発生が多くなるからである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】最近、形成すべき穴間距離及び穴の直径が共に小さくなり、パンチング加工が一層むづかしくなっている。穴間距離が小さくなるということは、より高い穴間の絶縁信頼性が求められることを意味する。穴間の絶縁信頼性を高めるためには、パンチング加工の際に発生する目白を抑制すればよい。目白は、パンチング加工の際に、樹脂と無機充填剤との界面に隙間ができることによって生ずる。したがって、表面積の大きい小径充填剤を使用して、樹脂との接着面積を大きくすることが、目白の低減に有効であるとされてきた。

【0005】しかしながら、小径充填剤を使用しても、目白改善効果が不十分であるばかりでなく、繊維基材に含浸する樹脂の粘度を著しく増加させたり、加熱加圧してコンポジット積層板を成形する際の樹脂の流れ性が著しく大きくなって成形性を損なうという問題があった。本発明は、樹脂の粘度を大きくせず、また成形性を損なうことなく目白を低減することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、無機充填剤の粒径と目白発生との関係について、種々検討した結果、市販の無機充填剤の粒径は、狭い粒度分布を有すること（図2の（a）、（b）及び（c）参照）、そして、粒度分布を広げることにより、樹脂の粘度を大きくせず、また成形性を損なうことなく目白を低減できることを見出し、本発明にいたった。

【0007】本発明は、ガラス不織布を芯材層の基材とし、ガラス布を表面層の基材としこれらの基材に熱硬化性樹脂樹脂を含浸硬化してなるコンポジット積層板において、芯材層の熱硬化性樹脂樹脂が、有機樹脂固形分100重量部に対して粒径0.4～4 μ mの成分を少なくとも20重量部及び粒径7～13 μ mの成分を少なくとも20重量部含む無機充填剤60～150重量部を配合してなる熱硬化性樹脂であるコンポジット積層板である。

【0008】無機充填剤は、粒径0.4～4 μ mの成分及び粒径7～13 μ mの成分を、いずれも、20重量部以上含むものが好ましい。粒径0.4～4 μ mの成分及び粒径7～13 μ mの成分が20重量部未満では目白改善の効果が少なく、また、成形性もよくないためである。さらに、本発明で用いる無機充填剤は、平均粒径が異なる無機充填剤をあらかじめ混合して調製する。混合する無機充填剤は、同種の無機充填剤であるのが望ましい。無機充填剤は、粒子形状が材質によって異なることが多い。粒子形状が異なると、配合量によって均一な分散状態が得られないことがあり、目白改善や成形性の妨げとなる。また、多くの場合には、難燃性、耐熱性、加工性を目的として無機充填剤を配合しており、これらの目的を達成するためには、無機充填剤の半量以上が同種

であるのが望ましいためである。

【0009】充填剤の粒径は、 $14\mu\text{m}$ を超えるものと、 $0.4\mu\text{m}$ より小さいものがないようにするのが望ましい。粒径 $0.4\mu\text{m}$ 未満の無機充填剤が多いと、含浸する樹脂の粘度が著しく増加するため多量の溶剤等で希釈する必要があるうえ、積層板を成形する際の樹脂の流れ性が多すぎるため板厚精度すなわち成形性が大幅に悪化してしまう。また、粒径 $14\mu\text{m}$ を超える無機充填剤が多いと目白の発生が大きくなり適さない。なお、本発明の粒径は、レーザ回折式粒度分布測定装置で測定したものである。

【0010】

【実施例】

表面層用エポキシ樹脂ワニスの調製

臭素化エポキシ樹脂（エポキシ当量 $470\text{g}/\text{eq}$ 、臭素含有量 21% ） 100 部（重量部、以下同じ）、ジシアジアミド 3 部、 2 -エチル- 4 -メチルイミダゾール 0.17 部、 2 -メトキシエタノール 25 部及び N 、 N ジメチルホルムアミド 25 部を混合して表面層用エポキシ樹脂ワニスを得た。

【0011】表面層用プリプレグの調製

表面層用エポキシ樹脂ワニスをガラス織布（厚み 0.2mm 、坪量 $210\text{g}/\text{m}^2$ ）に固形樹脂分 40 重量%になるように含浸、乾燥し表面層用プリプレグを得た。

【0012】実施例1

平均粒径 $1\mu\text{m}$ （粒径範囲 $0.4\sim 3\mu\text{m}$ ）の水酸化アルミニウム 30 部、平均粒径 $3\mu\text{m}$ （粒径範囲 $0.9\sim 6\mu\text{m}$ ）の水酸化アルミニウム 30 部及び平均粒径 $10\mu\text{m}$ （粒径範囲 $3\sim 14\mu\text{m}$ ）の水酸化アルミニウム 30 部を混合した。得られた無機充填剤（水酸化アルミニウム）の粒度分布をレーザ回折式粒度分布測定装置で測定したところ図1の結果が得られた。また、 $0.4\sim 4\mu\text{m}$ の成分量は 50.4 部、 $7\sim 13\mu\text{m}$ の成分量は 24.8 部であった。

【0013】表面層用エポキシ樹脂ワニスに、エポキシ樹脂 100 部に対して、前記水酸化アルミニウム 90 部を配合して中間層用エポキシ樹脂ワニスとした。得られた中間層用エポキシ樹脂ワニスを、ガラス不織布（厚み 0.3mm 、坪量 $50\text{g}/\text{m}^2$ ）に固形樹脂分 85 重量%になるように含浸、乾燥し、中間層用不織布プリプレグを得た。

【0014】中間層用不織布プリプレグ 3 枚を重ね、その両側に表面層用プリプレグを配置し、最外に厚さ $18\mu\text{m}$ の銅はくを配置して、 170°C 、 90 分、 3MPa でプレス成形し、厚さ 1.6mm の両面銅張りコンポジット積層板を得た。

【0015】実施例2

平均粒径 $1\mu\text{m}$ （粒径範囲 $0.4\sim 3\mu\text{m}$ ）の水酸化アルミニウム 60 部及び平均粒径 $10\mu\text{m}$ （粒径範囲 $3\sim 14\mu\text{m}$ ）の水酸化アルミニウム 30 部を混合した。得

られた無機充填剤の、 $0.4\sim 4\mu\text{m}$ の成分量は 62.1 部、 $7\sim 13\mu\text{m}$ の成分量は 23.4 部であった。以下実施例1と同様にして厚さ 1.6mm の両面銅張りコンポジット積層板を得た。

【0016】実施例3

平均粒径 $3\mu\text{m}$ （粒径範囲 $0.9\sim 6\mu\text{m}$ ）の水酸化アルミニウム 60 部及び平均粒径 $10\mu\text{m}$ （粒径範囲 $3\sim 14\mu\text{m}$ ）の水酸化アルミニウム 30 部を混合した。得られた無機充填剤の、 $0.4\sim 4\mu\text{m}$ の成分量は 38.7 部、 $7\sim 13\mu\text{m}$ の成分量は 26.3 部であった。以下実施例1と同様にして厚さ 1.6mm の両面銅張りコンポジット積層板を得た。

【0017】比較例1

表面層用エポキシ樹脂ワニスに、エポキシ樹脂 100 部に対して、平均粒径 $10\mu\text{m}$ （粒径範囲 $3\sim 14\mu\text{m}$ ）の水酸化アルミニウム 90 部を配合して中間層用エポキシ樹脂ワニスとした。得られた無機充填剤の、 $0.4\sim 4\mu\text{m}$ の成分量は 0 、 $7\sim 13\mu\text{m}$ の成分量は 71.8 部であった。以下実施例1と同様にして厚さ 1.6mm の両面銅張りコンポジット積層板を得た。

【0018】比較例2

表面層用エポキシ樹脂ワニスに、エポキシ樹脂 100 部に対して、平均粒径 $3\mu\text{m}$ （粒径範囲 $0.9\sim 6\mu\text{m}$ 、 $0.4\sim 4\mu\text{m}$ の成分量 84.5 部、 $7\sim 13\mu\text{m}$ の成分量 4.2 部）の水酸化アルミニウム 90 部を配合して中間層用エポキシ樹脂ワニスとした。以下実施例1と同様にして厚さ 1.6mm の両面銅張りコンポジット積層板を得た。

【0019】比較例3

表面層用エポキシ樹脂ワニスに、エポキシ樹脂 100 部に対して、平均粒径 $1\mu\text{m}$ （粒径範囲 $0.4\sim 3\mu\text{m}$ 、 $0.4\sim 4\mu\text{m}$ の成分量 90.5 部、 $7\sim 13\mu\text{m}$ の成分量 0 ）の水酸化アルミニウム 90 部を配合して中間層用エポキシ樹脂ワニスとした。以下実施例1と同様にして厚さ 1.6mm の両面銅張りコンポジット積層板を得た。

【0020】比較例4

平均粒径 $1\mu\text{m}$ （粒径範囲 $0.4\sim 3\mu\text{m}$ ）の水酸化アルミニウム 30 部、平均粒径 $3\mu\text{m}$ （粒径範囲 $0.9\sim 6\mu\text{m}$ ）の水酸化アルミニウム 30 部及び平均粒径 $15\mu\text{m}$ （粒径範囲 $9\sim 20\mu\text{m}$ ）の水酸化アルミニウム 30 部を混合した。得られた無機充填剤の、 $0.4\sim 4\mu\text{m}$ の成分量は 48.7 部、 $7\sim 13\mu\text{m}$ の成分量は 5.7 部であった。この水酸化アルミニウムを用い、以下実施例1と同様にして厚さ 1.6mm の両面銅張りコンポジット積層板を得た。

【0021】比較例5

平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ （粒径範囲 $0.1\sim 0.4\mu\text{m}$ ）の水酸化アルミニウム 30 部、平均粒径 $3\mu\text{m}$ （粒径範囲 $0.9\sim 6\mu\text{m}$ ）の水酸化アルミニウム 30 部及び平均

粒径 $10\mu\text{m}$ （粒径範囲 $3\sim14\mu\text{m}$ ）の水酸化アルミニウム 30 部を混合した。得られた無機充填剤の、 $0.4\sim4\mu\text{m}$ の成分量は 10.5 部、 $7\sim13\mu\text{m}$ の成分量は 24.8 部であった。この水酸化アルミニウムを用い、以下実施例 1 と同様にして厚さ 1.6mm の両面銅張りコンポジット積層板を得た。

【 0022 】各実施例及び比較例で中間層用エポキシ樹脂ワニスの粘度を調べた。また、得られた両面銅張りコンポジット積層板について、パンチング加工性及び成形

性を調べた。その結果を表 1 に示す。

【 0023 】ワニスの粘度は、B型粘度計で 30°C で測定した。パンチング加工性は、直径 0.8mm 、ピッチ 1.5mm 、ピン段差 0mm 、クリアランス 0.1mm の金型を用い、ホルダー圧 0t 、ノックアウト圧 5t 、基板表面温度 20°C で打ち抜き、目白の状況を調べた。

【 0024 】

【表 1 】

	ワニス粘度	目白評価	成形性
実施例 1	200	著しく良好	良好（ 0.05 ）
実施例 2	240	良好	良好（ 0.06 ）
実施例 3	180	良好	良好（ 0.04 ）
比較例 1	170	著しく悪い	良好（ 0.05 ）
比較例 2	280	良好	流れすぎ（ 0.13 ）
比較例 3	810	著しく良好	流れすぎ（ 0.15 ）
比較例 4	295	悪い	良好（ 0.04 ）
比較例 5	930	良好	流れすぎ（ 0.13 ）

注）粘度の単位： $\text{mPa}\cdot\text{s}$

目白評価

著しく良好：白化なし、良好：ほとんど白化なし

悪い：穴周辺に若干の白化、著しく悪い：穴周辺広く白化

成形性のかつこ内：板厚公差（ $3\sigma_n$ ）

【 0025 】上記の結果から、本発明によりパンチング加工性が優れると同時に良好な成形性を有するコンポジット積層板を得ることが可能であることを確認することができた。

【 0026 】

【発明の効果】本発明によれば、樹脂と充填剤との表面積の増加による界面の接着向上により、樹脂と充填剤との剥離減少を低減することができる。同じ充填剤が均一に細密充填を可能とされ、樹脂と充填剤との分布不均一部に発生しやすい応力集中による樹脂部のクラック、

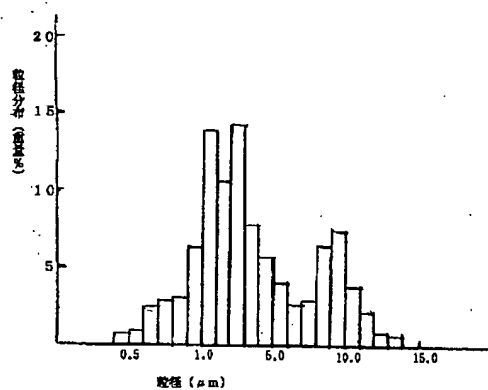
分子鎖の配向によると考えられる白化を抑制することができる。そのため、成形性等を満足すると同時に、目白の発生的大幅な低減を図ることができる。このことにより、打抜加工性と成形性共に良好なコンポジット積層板が得られる。

【図面の簡単な説明】

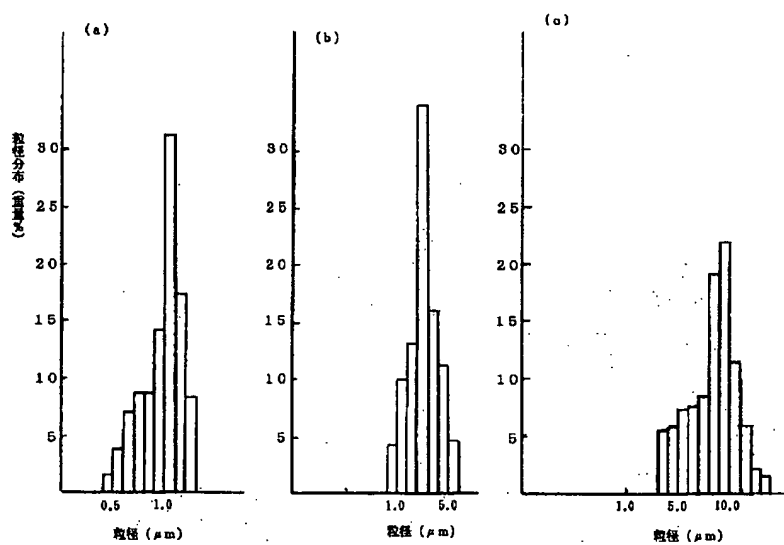
【図 1 】本発明実施例 1 の無機充填剤の粒径分布を示すグラフである。

【図 2 】（a）、（b）及び（c）はいずれも、市販の無機充填剤の粒径分布を示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶
// B 2 9 L 31:34

識別記号 庁内整理番号 F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.